# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-148429

(43)Date of publication of application : 15.06.1993

(51)Int.CI.

C09D 5/03

C09D 5/00

C09D129/10

C09D133/14

(21)Application number : **03-336122** 

(71)Applicant: NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing:

26.11.1991

(72)Inventor: MASHITA MITSUYUKI

**MATSUBARA YOSHIRO KAWASHIMA TATSUO** 

(54) EXPANDABLE THERMOSETTING TYPE RESIN COMPOSITION FOR POWDER COATING AND MATERIAL COATED WITH RESIN FOAM USING THE SAME

PURPOSE: To obtain a resin composition, excellent in expandability, curability and storage stability and suitable as a dye material for imparting an expanded film onto the surfaces of various materials.

monomer unit expressed by the formula [R1 to  $C = C - (R^4) = CO - C - Y - R^6 R7$  are H or 1-18C organic group; R8 is 1-18C

surfaces of materials to be coated by powder coating and then thermally expanded and cured.

## **LEGAL STATUS**

no amide gra

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] [Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] [Date of requesting appeal against

examiner's decision of rejection] [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平5-148429

(43)公開日 平成5年(1993)6月15日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup> C 0 9 D 5/03 5/00 129/10 133/1	O PPH O PFP	庁内整理番号 6904-4 J 6904-4 J 6904-4 J 7921-4 J	F I 技術表示箇所 F I 技術表示箇所 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 9 頁)
(21)出願番号	<b></b>		(71)出願人 000004341 日本油脂株式会社
(22)出願日	平成3年(1991)1	1月26日	東京都千代田区有楽町 1 丁目10番 1 号 東京都千代田区有楽町 1 丁目10番 1 号 (72)発明者 間下 光行 神奈川県横浜市港南区東芹が谷13番 1 -
			308 (72)発明者 松原 義朗 神奈川県横浜市栄区笠間町910-4
			(72)発明者 川島 辰雄 神奈川県横浜市旭区今川町 5
			(74)代理人 弁理士 内山 充

発泡性熱硬化型粉体塗料用樹脂組成物及びそれを用いた樹脂発泡体被覆物 (54) 【発明の名称】

# (57)【要約】

【構成】(A)ビニルエーテル化合物、ビニルチオエー テル化合物又はビニル型二重結合をもつS又はOをヘテ 口原子とする複素環式化合物でプロックされたカルボキ シル基を有するビニル系モノマー単位5~80重量%と 該(A)単位に対するモル比が0.5~2.0の(B)グ リシジル基やβーヒドロキシアミド基含有ビニル系モノ マー単位と (C) その他ビニル系モノマー単位とを含 む、ガラス転移温度40~150℃、重量平均分子量2 000~5000の樹脂成分を含有する発泡性熱硬化 型粉体塗料用樹脂組成物、及びこれを被塗物表面に粉体 塗装し、加熱発泡硬化させた樹脂発泡体被覆物。

【効果】発泡性、硬化性、貯蔵安定性に優れ、各種材料 表面上に発泡膜を付与する塗料材料として好適な樹脂組 成物が得られ、またこれを用いた発泡体被覆物は断熱性 や吸音性に優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂成分として、ガラス転移温度40~150℃及び重量平均分子量2000~50000のビニル系共重合体単独、又は2種以上のビニル系重合体から成るガラス転移温度40~150℃及び重量平均分子量2000~5000の樹脂混合物を含有するものであって、該樹脂成分が、(A) 一般式

(式中の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ はそれぞれ水素原子又は炭素数 $1\sim18$ の有機基、 $R^8$ は炭素数 $1\sim18$ の有機基であって、 $R^7$ 及び $R^8$ はたがいに結合してYをヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Yは酸素原子又はイオウ原子、kは0又は1である)で表されるビニル系モノマーの単位 $5\sim80$ 重量%と、該(A)単位に対するモル比が $0.5\sim2.0$ の(B)グリシジル基含有ビニル系モノマー単位及び/又は $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミド基含有ビニル系モノマー単位と、(C) その他のビニル系モノマー単位とを含有することを特徴とする発泡性熱硬化型粉体塗料用樹脂組成物。

【請求項2】被塗物表面に、請求項1記載の発泡性熱硬化型粉体塗料用樹脂組成物を粉体塗装し、加熱発泡硬化させて成る樹脂発泡体被覆物。

## 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【産業上の利用分野】本発明は新規な発泡性熱硬化型粉体塗料用樹脂組成物及びそれを用いた樹脂発泡体被覆物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、優れた発泡性と硬化性とを有し、例えば各種金属、プラスチック、あるいは建築材料表面上に発泡膜を付与する塗料材料として好適な発泡性熱硬化型粉体塗料用樹脂組成物、及びこのものを用いて得られた良好な断熱特性や吸音性などを有する樹脂発泡体被覆物に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】断熱特性や吸音特性の向上を目的として、金属あるいは建築材料表面に樹脂発泡体やゴム発泡体、ロックウール、ガラスウールなどを被覆する技術は熱効率改善や騒音防止の手法として一般的に広く用いられている。しかしながら、このような従来の被覆技術に

おいては、表面形状の複雑な部分に対しては極めて施工 しにくいという問題があり、したがって、このような問 題を解決するため、粉体塗料に固体の熱分解型発泡剤を 配合した発泡性粉体塗料を塗装し、加熱発泡硬化させる ことが試みられている(特開昭51-57770号公 報、特開昭55-13749号公報、特公平3-938 65号公報)。この場合、断熱特性や吸音特性などに優 れる均質な発泡状態を示す粉体塗料を得るには、熱分解 型発泡剤を粉体塗料中に均一に分散させることが必要で 10 ある。しかしながら、常温で固体の粉体塗料に該発泡剤 を均一に分散させるには、単なる機械的混合では全く不 十分であり、したがって、通常粉体塗料用固体樹脂と熱 分解型発泡剤とを予備混合したのち、加熱して溶融させ ながら分散させる溶融混練法が用いられているが、この 方法においては実質的な分散時間は数十秒程度であるた め、十分に均質に分散したものが得られにくい上、加熱 工程を必要とすることから、低温分解型発泡剤を用いる ことができず、高温分解型発泡剤を使用せざるをえず、 その結果発泡に180~200℃の高温を必要とする発 泡性粉体塗料しか得られないなどの欠点がある。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、優れた発泡性と硬化性とを有し、比較的低温の硬化条件にて被塗物表面上に耐水性や耐溶剤性に優れる熱硬化性樹脂発泡体塗膜を容易に形成しうる上、貯蔵安定性の良好な発泡性熱硬化型粉体塗料用樹脂組成物、及びこのものを用いて得られた樹脂発泡体被覆物を提供することを目的としてなされたものである。

#### [0004]

30

40

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のビニル系共重合体又は2種以上のビニル系重合体から成る特定の樹脂混合物がそれ自体優れた発泡性と硬化性を有し、これらを含有する樹脂組成物は熱分解型発泡剤を用いなくても、比較的低温の硬化条件で耐水性や耐溶剤性に優れる熱硬化性樹脂発泡体塗膜を容易に形成することを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成することを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すりち、本発明は、樹脂成分として、ガラス転移温度40~150℃及び重量平均分子量2000~500000ビニル系共重合体単独、又は2種以上のビニル系重合体から成るガラス転移温度40~150℃及び重量平均分子量2000~5000の樹脂混合物を含有するものであって、該樹脂成分が、(A) 一般式

[0005]

[化2]

【0006】 (式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1~18の有機基、R<sup>8</sup>は炭素数1~18の有機基であって、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>はたがいに結合してYをヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Yは酸素原子又はイオウ原子、kは0又は1である)で表されるビニル系モノマーの単位5~80重量%と、該(A)単位に対するモル比が0.5~2.0の(B)グリシジル基含有ビニル系モノマー単位及び/又はβ-ヒドロキシアルキルアミド基含有ビニ\*

【0008】 (式中のR<sup>1</sup>ないしR<sup>3</sup>、Y及びkは前記と同じ意味をもつ) で表されるビニル系モノマーは、一般 式

[0 0 0 9]  
[(£4]  

$$R^{1}$$
 O  
 $C = C - (R^{4}) - COH$   
 $R^{2}$   $R^{3}$  ... [2]

【0010】(式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びkは前記 と同じ意味をもつ)で表される一分子中にビニル基とカ ルボキシル基とを併用する化合物と、一般式

[0 0 1 1]
[(£5]
$$R^{6} \quad R^{5}$$

$$C = C - Y - R^{8}$$
... [3]

\*ル系モノマー単位と、(C) その他のビニル系モノマー単位とを含有することを特徴とする発泡性熱硬化型粉体塗料用樹脂組成物、及び被塗物表面に、前記の発泡性熱硬化型粉体塗料用樹脂組成物を粉体塗装し、加熱発泡硬化させてから成る樹脂発泡体被覆物を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。本発明組成物の樹脂成分において、(A) 単位を形成する一般式【0007】

(化31 5 - Y - R<sup>8</sup> - R<sup>7</sup> 6 … [1]

子又は炭素数1~18のアルキル基、アリール基、アルカリール基などの有機基、一般式 [1] 及び [3] におけるR<sup>s</sup> は炭素数1~18のアルキル基、アリール基、アルカリール基などの有機基であって、これらの有機基は適当な置換基を有していてもよく、また、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>は、たがいに結合してYをヘテロ原子とする置換基を有しない又は有する複素環を形成していてもよい。

【0013】前記一般式 [2] で表される一分子中にビ ニル基とカルボキシル基とを併有する化合物としては、 例えばメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、イタコ ン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステ ル、フマル酸、フマル酸モノエステル、2-メタクリロ イルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシ エチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク 酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸などが挙げ られる。一方、前記一般式 [3] で表されるビニルエー テル化合物、ビニルチオエーテル化合物及びビニル型ニ 重結合を有する複素環式化合物としては、好ましくは炭 40 素数12以下のもの、例えばメチルビニルエーテル、エ **チルビニルエーテル、n – プロピルビニルエーテル、**イ ソプロピルビニルエーテル、n - プチルビニルエーテ ル、イソプチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテ ル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシ ルビニルエーテルなどの脂肪族ビニルエーテル化合物、 これらに対応する脂肪族ビニルチオエーテル化合物、 2,3-ジヒドロフラン、3,4-ジヒドロフラン、2, 3-ジヒドロ-2H-ピラン、3,4-ジヒドロ-2H ーピラン、3,4ージヒドロー2ーメトキシー2Hーピ

ン-2-オン、3,4-ジヒドロ-2-エトキシ-2H ーピラン、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カル ボン酸ナトリウムなどの環状ビニルエーテル化合物及び これらに対応する環状ビニルチオエーテル化合物などが 挙げられる。

【0014】前記一般式[2]で表される一分子中にビ 二ル基とカルボキシル基とを併有する化合物として、例 えばメタクリル酸を用いた場合、一般式 [1] で表され るビニル系モノマーの具体例としては、1-エトキシエ **チルメタクリレート、1 – プロポキシエチルメタクリレ** 10 ート、1 ーイソプトキシエチルメタクリレート、1 ーシ クロヘキシルオキシエチルメタクリレート、1-(2-エチルヘキシルオキシ) エチルメタクリレート、テトラ ヒドロピラニルメタクリレートなどが挙げられる。これ らのビニル系モノマーは1種用いてもよいし、2種以上 を組み合わせて用いてもよい。また、本発明組成物にお いて、前記(B)単位を形成するビニル系モノマーは、 一分子中にビニル基とグリシジル基とを併有する化合物 及び/又は一分子中にビニル基とβーヒドロキシアルキ ルアミド基とを併用する化合物であって、前者の一分子 20 中にビニル基とグリシジル基とを併用する化合物として は、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタク リレート、βーメチルグリシジルアクリレート、βーメ チルグリシジルメタクリレートなどの(メタ)アクリル 酸のグリシジルエステル類、アリルアルコールの(メチ ル) グリシジルエーテル類、メタリルアルコールの(メ **チル)グリシジルエーテル類、N-グリシジルア**クリル 酸アミド、ビニルスルホン酸グリシジルなどが挙げら れ、後者の一分子中にビニル基とβーヒドロキシアルキ ルアミド基とを併有する化合物としては、例えばN-30 (2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド、N-(2-ヒ ドロキシエチル) メタクリルアミド、N, N - ジ(2 -ヒドロキシエチル) アクリルアミド、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル) メタアクリルアミドなどが挙げられ る。これらのビニル系モノマーは1種用いてもよいし、 2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0015】さらに、本発明組成物において、前記 (C) 単位を形成するビニル系モノマーは、前記(A) 単位及び(B)単位を形成するビニル系モノマー以外の 分子中にビニル基を有する化合物であって、このような ものとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エ チル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アク リレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、nーブ チル(メタ)アクリレート、イソプチル(メタ)アクリ レート、sec‐ブチル (メタ) アクリレート、シクロ ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレー ト、ステアリル (メタ) アクリレート、フェニル (メ タ) アクリレート、ペンジル (メタ) アクリレート、テ トラシクロドデシル(メタ)アクリレート、ノルボルニ50 だちにグリシジル基や $\beta$  -ヒドロキシアルキルアミド基

6

ル (メタ) アクリレートなどの反応性官能基をもたない (メタ) アクリル酸のエステル類、2-ヒドロキシエチ ル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシブロピル (メ タ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アク リレート及びそれらのεーカプロラクトン付加体などの 水酸基をもつ(メタ)アクリル酸のエステル類、(メ タ) アクリルアミド、アルコキシメチル(メタ)アクリ ルアミドなどの(メタ)アクリル酸アミド類、あるいは スチレン、αーメチルスチレン、ビニルトルエン、フマ ル酸ジアルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエステ ル、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロビオ ン酸ビニル、塩化ビニルなどのエチレン性不飽和モノマ ーが挙げられる。これらのビニル系モノマーは1種用い てもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0016】本発明組成物においては、樹脂成分とし て、前記(A)単位と(B)単位と(C)単位とから成 るビニル系共重合体単独を用いてもよいし、2種以上の ピニル系単独重合体及び/又はピニル系共重合体から成 る前記 (A) 単位と (B) 単位と (C) 単位とを含有す る樹脂混合物を用いてもよいが、樹脂成分中の該(A) 単位の含有量は5~80重量%の範囲にあることが必要 である。この量が5重量%未満では発泡性が不十分であ るし、80重量%を超えると熱硬化性に劣り、塗膜性能 が低下する。また、該(A)単位に対する(B)単位の モル比は $0.5\sim2.0$ の範囲にあることが必要であり、 このモル比が前記範囲を逸脱すると硬化性が不十分とな り、塗膜性能が低下する。

【0017】さらに、該樹脂成分は、ガラス転移温度が  $4~0 \sim 1~5~0$ ℃の範囲にあることが必要であり、このガ ラス転移温度が40℃未満では粉体塗料としての安定性 が極めて悪く、ブロッキングなどを起こし、粉体を安定 して維持することができないし、150℃を超えると溶 融粘性が高すぎるため、硬化時のレベリング性が低下 し、均質で平滑な発泡膜が形成されにくくなる。さら に、該樹脂成分は、重量平均分子量が2000~500 00の範囲にあることが必要であり、この重量平均分子 量が2000未満では塗膜の硬化性が不十分で、強度や 耐溶剤性などの塗膜性能が劣るし、50000を超える と溶融粘性が高くなりすぎて硬化時のレベリング性が低 下し、均質で平滑な発泡膜が得られにくくなる。この樹 脂成分の製造方法については特に制限はなく、公知の溶 液重合法、溶融重合法、乳化重合法、懸濁重合法、分散 重合法、放射線重合法など任意の重合法を用いることが

できる。 【0018】本発明組成物における発泡及び硬化のメカ ニズムについては次のように説明することができる。す なわち、硬化のための加熱により、まず樹脂成分中の (A) 単位がビニル (チオ) エーテルとカルボン酸とに 熱解離し、この熱解離によって生成したカルボン酸がた

と反応して硬化を開始するとともに、熱解離によって生 成したビニル(チオ)エーテルは硬化温度がその沸点以 上の場合、ただちに気化し、硬化過程にある膜中におい て気泡化し、発泡膜となる。本発明の樹脂組成物は、こ のように発泡と硬化とを同時に起こし、極めて効率よく 発泡膜を形成することができる。本発明組成物は、従来 粉体塗料に慣用されている各種塗料用添加成分を、必要 に応じ1種又は2種以上含有させ、粉体塗料として実用 に供せられる。該添加成分としては、例えばアクリル樹 脂、ポリエステル、ポリアミドなどの各種樹脂、有機類 10 料や無機顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、 ワキ防止剤、プロッキング防止剤、酸化防止剤、可塑 剤、流動調整剤などが用いられる。

【0019】本発明の樹脂組成物を用いて発泡性粉体塗 料を調製するには、加熱ロール、エクストルーダーなど の溶融混練機を用いたいわゆる乾式法の他に、該樹脂組 成物の高い熱安定性を利用した湿式法が適用可能であ る。すなわち、樹脂成分中の(A)単位がビニル(チ オ) エーテルとカルボン酸とに熱解離する温度までは硬 化反応が全く進行しない特徴を利用して、120℃以下 の沸点を有する溶剤中で、所要の樹脂を溶液重合したの ち、前記塗料用添加成分を加え、サンドミル、ポールミ ル、ロールミルなどの湿式分散機を用いて分散させ、次 いで減圧蒸留又は薄膜蒸留により溶剤を留去後、粉砕し て直接粉体塗料化することが可能である。 この湿式法を 採用することにより、粉体塗料製造時の工程数やコスト を大幅に削減できるとともに、品質の安定化が図れる。 このようにして得られた粉体塗料を、静電塗装法や流動 浸漬法などの公知の方法によって被強物の表面に塗装 し、通常140~180℃の温度で5分間ないし2時間 程度焼付けることにより、十分に硬化した発泡膜を得る ことができる。

## [0020]

【実施例】次に、実施例により発明をさらに詳細に説明 するが、本発明はこれらの例によってなんら限定される ものではない。なお、塗膜性能は次のようにして評価し た。

#### (1) 発泡性

光学顕微鏡にて焼付け後の塗膜を観察し、以下の基準で

○:発泡体が独立気泡であり、その直径が100ミクロ ン未満である。

△:発泡体が連続気泡か、又はその直径が100ミクロ ン以上である。

×:発泡性なし。

(2) 発泡倍率

次式により算出した。

発泡倍率=発泡体の膜厚/未発泡体の膜厚

## (3) 耐溶剤性

キシレンを浸したネルで硬化釜膜を10回ラビングし、 塗膜状態の変化を以下の基準で評価した。

○:塗膜に変化なし。

△:塗膜白化。

×:塗膜溶解。

## (4) 耐水性

硬化塗膜を20℃の水中に24時間浸せきし、塗膜状態 の変化を以下の基準で評価した。

○:塗膜に変化なし。

△:塗膜白化。

20 ×:塗膜軟化。

## (5) 貯蔵安定性

粉体塗料を30℃で30日間貯蔵し、塗料状態の変化を 評価する。

○:変化なし。

△:塗料凝集。

×:塗料プロッキング。

# 【0021】製造例1~9

温度計、撹拌装置、還流冷却器、窒素導入管を備えた反 応容器中に酢酸エチルを第1表に記載された量仕込み、 窒素ガスで反応容器内の空気を置換し、撹拌しながら加 30 熱還流させた。そこに第1表に示す種類と量のモノマー 混合物を2時間にわたって滴下しながら加え、さらに還 流下で30分保持したのち、第1表に示す種類と量の追 加触媒成分を加え、還流状態にて2時間残モノマーの重 合を行い、重合を完結させた。次に、減圧下で酢酸エチ ルを留去することにより固体化し、微粉砕した後に減圧 乾燥を行い、残留溶剤を除去して、それぞれ第1表に示 す樹脂組成と特性値を有する粉体塗料を得た。

[0022]

【表1】 40

1 表	1	1	(日本)	製造機の	包治死4	製造便ご	
		取品在」	7 (A D) 7	200			9
医独	张势工 十八	80.0	80.0	80.0	8 0.0	80.0	
重量部)		9 1 6	31.6	31.6	1	١	
	1-エトキシエチルメタクリレート	7 1		-	27.9	1	
	1ーイソプトキシエチルメタクリレート			•		42.5	
	1-(シクロヘキシルオキシ)エチルメタクリレート	-			,	1	
	1-(9-エチルヘキンルオキン)エチルメタクリレート	1	,				
	11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11	ļ	ı	I	ı I,		
	アトフェトコニノーバイノノノ	35.4	35.4	1	39.3	1	_
	テトランクロトナンルノンリレード	4	4.6	1	11.5	27.3	
£/3-	ンクロヘキシルメタクリレート		,	3.8	1	1.8	<del></del>
混合物	nープチルメタクリレート			C.	1	1	
(化神社)	9ートドロキンエチルメタクリレート	1		5		,	_
		1	1	31.2	!		_
	スチレン	780	28.4	28.4	21.3	28.4	
	グリンジルメタクリレート	2 6		12.5	12.5	10.5	
	酢酸エチル		0 0	1	1	2.0	
	ラウリルメルカプタン	11	1 c	4 7.5	4.75	4.75	
	アゾビスイソブチロニトリル	2 2	-{⊔	. Lic	9.5	2.5	
1日 七十年十七世	発酵エチル	ვ. ე	6. 3	6.0		0 0	Τ-
TO MUNICIPALITY		0.25	0.25	0.25	0.7.0	-+	1 T
(田岡野)		14500	0669	12300	13700	٥	0 T
范	直播中的分十三	8	9	50	10	0.9	$\neg$
特性值	ガラス転移温度(で)	>	, , ,				

[0023]

40 【表2】

第1表	- 2					
		製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	
洛剤 (重量部)	酢酸エチル	80.0	80.0	80.0	80.0	
	1ーエトキンエチルメタクリレート	1	1	31.6	1	11
	1ーイソブトキシエチルメタクリレート		-	1	!	
	1-(シクロヘキシルオキシ)エチルメタクリレート	1	-	1	1	
	1-(2-エチルヘキシルオキシ)エチルメタクリレート	24.2	l	ı	ı	
	テトラヒドロピラニルメタクリレート	1	34.0	ļ	i	
	テトランクロドデンルアクリレート	60.1	27.1	45.9	ı	<del></del> ,
4/7-	ンクロヘキンルメタクリレート	_	1	-	57.4	
混合物	<u>nーブチルメタクリレート</u>	1.5	10.5	22.5	14.2	
(重量部)	3ーヒドロキシエチルメタクリレート	١	ı	1	1	
	スチレン	1	1	1	1	
	ゲリシジルメタクリレート	14.2	28.4	1	28.4	
	酢酸エチル	10.5	12.5	10.5	12.5	
	ラウリルメルカブタン	2.0	1	2.0	ı	
	アゾビスイソブチロニトリル	4.75	4.75	4.75	4.75	<del></del> 1
追加触媒	酢酸エチル	2.5	2.5	2.5	2.5	12
(重量部)	アゾビスイソブチロニトリル	0.25	0.25	0.25	0.25	?
樹脂	重量平均分子量	7950	13800	6940	12800	
特性值	ガラス転移温度(℃)	0.9	0.9	0.9	0.9	

【0024】製造例10

別々に合成した製造例8と製造例9の樹脂溶液を同量混 合して十分に撹拌したのち、減圧下で酢酸エチルを留去 することにより固体化し、微粉砕したのちに減圧乾燥を 行い、残留溶剤を除去して、製造例10の粉体塗料を得 た。

製造例11

製造例9で得た粉体塗料用樹脂と、1,12-ドデカン ジカルポン酸とをグリシジル基とカルポキシル基が当モ ルになるように混合し、エクストルーダーにて80℃で 溶融混練したあと粉砕し、製造例11の粉体塗料を得

【0025】実施例1

50 製造例1で得られた粉体塗料を150メッシュのふるい

14

で分級したのち、粉体塗料用静電スプレー塗装機を用いて、厚さ0.3 mmのブリキ板上に塗装し、160℃で30分間焼付けて硬化させ、塗膜性能試験板を得た。得られた発泡膜は気泡径 $100\mu$ m以下の独立気泡より構成され、その気泡倍率は2.5~3.0倍であり良好な発泡性を示した。またこの発泡膜はキシレンラビングによる耐溶剤性試験及び耐水性試験において十分な硬化性を示した。一方、製造例1で得られた粉体塗料を30℃で1か月間貯蔵した後もブロッキングすることなく、粉体塗料として優れた貯蔵安定性を示した。

#### 実施例2~8

第2表に示す製造例番号に対応するそれぞれの粉体塗料を実施例1と同様な方法で塗装し、第2表で示す硬化温度で30分間焼付けて硬化させ塗膜性能試験板を得た。次に、実施例1と同様な項目で塗膜性能を評価したところ、いずれも実施例1と同様に優れた発泡性、硬化性及び貯蔵安定性を示した。

#### 【0026】比較例1

製造例 8 で得た粉体塗料を実施例 1 と同様な方法で塗装し、160℃で30分間焼付けて塗膜性能試験板を得20た。次に、実施例 1 と同様な項目で塗膜性能を評価した。その結果、発泡性は示すが硬化性が全く認められなかった。

#### 比較例2

製造例9で得た粉体塗料を実施例1と同様な方法で塗装し、160℃で30分間焼付けて塗膜性能試験板を得た。次に、実施例1と同様な項目で塗膜性能を評価した。その結果、発泡性及び硬化性が全く認められなかった。

#### 比較例3

製造例11で得た粉体塗料を実施例1と同様な方法で塗装し、160℃で30分間焼付けて塗膜性能試験板を得た。次に、実施例1と同様な項目で塗膜性能を評価した。その結果、十分な硬化性は示すが発泡性は全く認められなかった。

[0027]

【表3】

東施倒8 数治例1( က 0 0 9  $\circ$ 0 cvi ထ 関が記 O 0 0 0 જાં 0 對美國6 Q 実施例 0 0 0 0 ထဲ 0 က  $\circ$ 0 0 9 0 ાં ထ 製造館 実施例 0 0  $\circ$ 0 Ò ςį. 0 束施例3 က 製造室 0 0 0 9 0 Ė જાં 0 ကဲ့ 0 0 0 0 57∼  $\dot{\sim}$ 0 実施例1 3 西部室 0 0  $\circ$ 0 9 က် οi 硬化温度( 光泡船3 発泡性 

23 张

*30* 

40 【0028】 【表4】

## 第 2 表 - 2

	比較例1	比較例2	比較例3
粉体塗料製造番号	製造例8	製造例9	製造例Ⅱ
硬化温度(℃)	160	160	160
発泡性	Δ	×	×
発泡倍率	1.8~2.0		
耐溶剤性	×	×	0
耐水性	×	×	0
貯蔵安定性	0	0	Δ

【0029】第2表から明らかなように、本発明による実施例1~8は優れた発泡性、硬化性、貯蔵安定性を同時に達成する。これに対し、樹脂成分が(A)単位のピニル系モノマー単位のみしか含まない比較例1では、発泡性は認められるものの、硬化性が認められず、耐溶剤性及び耐水性などの塗膜性能が劣る。また、樹脂成分中に、(B)単位のピニル系モノマー単位しか含まない比較例2では発泡性、硬化性ともに認められない。さらに、通常粉体塗料の硬化に用いられているカルボキシル基とエボキシ基とから成る比較例3では、硬化性は認められるものの、(A)単位のピニル系モノマー単位が導

入されていないため、発泡性は全く認められない。

[0030]

【発明の効果】本発明の発泡性熱硬化型粉体塗料用樹脂 組成物は、発泡性及び硬化性が共に優れ、かつ良好な貯 蔵安定性を有し、例えば各種金属、プラスチック、ある いは建築材料表面上に、発泡膜を付与する塗料材料とし て好適に用いられる。また、この樹脂組成物を用いて得 られた発泡体被覆物は良好な断熱特性及び吸音性に優 れ、それらの性質が要求される各種用途に好適に使用さ れる。